

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 08 18

申 请 号： 03 1 53576.3

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： A l - M g - L i - Z r - E r 合金

申 请 人： 北京工业大学

发明人或设计人： 聚祚仁； 金头男； 付静波； 徐国富； 杨军军； 邹景霞； 秦肖； 左铁镛

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王秉川

2003 年 11 月 13 日

权利要求书

1、一种 Al-Mg-Li-Zr-Er 合金，其特征在于，它包括以下成分：Mg4.9~5.5wt%，Li1.8~2.1wt%，Zr0.08~0.15wt%，Er 0.05~0.70wt%，Al 为余量。

说 明 书

Al-Mg-Li-Zr-Er 合金

一、 技术领域

本发明属于金属合金技术领域。

二、 背景技术

铝锂合金以其低密度、高弹性模量等优点在航空航天工业中日益受到重视。在诸多类型的铝锂合金中，以 1420(Mg4.9~5.5wt%，Li1.8~2.1wt%，Zr0.08~0.15wt%，Al 为余量)为代表的 Al-Mg-Li 系合金的减重效果最佳。但是，这种合金还存在韧性差、各向异性明显以及强度不够高等问题。为进一步改善合金的性能，原苏联科学工作者(根据魏建锋，何明等的文章，铝锂合金研究进展，稀有金属材料与工程，1994，2，Vol. 23)通过添加微量稀土元素 Sc 的方法对其进行改良，研制出了性能更为有益的 1421 及 1423 等合金。与 1420 合金相比，1421 和 1423 合金的特点是强度高，特别是屈服强度和疲劳强度提高较大，可焊性好，但是合金塑性明显降低。另外，各国研究者还对稀土元素 Ce、La 在 1420 铝锂合金中的作用进行了研究，虽然这两种稀土元素对合金某些性能有一定的改善，但依然不是理想的合金元素。本研究小组发现稀土 Er 对 Al-Mg 系合金有较显著的强化效果，其强化作用主要来自 Er 元素对 Al 基体的细化以及在晶粒内形成的均匀分布的细小 Al_3Er 相。 Al_3Er 与 Al_3Sc 结构相同，属于 $\text{Pm}3\text{m}$ 空间群，晶格参数与 Al 基体很接近，因此，铝合金中添加 Er 可起到类似 Sc 的改善合金性能的作用(Sc 是对铝合金改性作用最为有效的微量元素，但 Sc 的价格非常昂贵，而 Er 的价格仅为 Sc 的 $1/40$)。本发明进一步将稀土 Er 添加到 1420 铝锂合金中，结果发现 Er 的加入能显著细化合金晶粒，大幅度提高合金强度。尽管将 Sc 元素添加到铝锂合金中也有这种作用，但 Sc 的价格昂贵，通过添加 Sc 来实现铝合金改性将成倍提高合金成本，只有少量的航天和军工领域的特殊需求能够承受如此高的价格。然而，通过添加 Er 对铝合金进行改性，合金成本增加很小，因此非常

说 明 书

适合在航空、高速列车、汽车等民用领域内推广应用。1420 铝锂合金是一种发展较为成熟的工业铝合金，对其进行研究可以开发出一系列含 Er 的新型稀土铝锂合金。关于 Al-Mg-Li-Zr-Er 合金的研究至今尚未见任何报道。

三、发明内容

本发明的目的在于寻找一种价格相对比较便宜的稀土元素，以合适的量加入到 1420 合金中，能与合金发生有效的微合金化作用，从而提高合金的强度性能，与此同时，对塑性影响不大。

本发明所提供的 Al-Mg-Li-Zr-Er 合金，其特征在于，它包括以下成分：Mg 4.9~5.5wt%，Li 1.8~2.1wt%，Zr 0.08~0.15wt%，Er 0.05~0.70wt%，Al 为余量。

采用传统的铸造冶金法制造 Al-Mg-Li-Zr-Er 合金，具体分两步：首先以高纯 Al、高纯 Zr 以及高纯 Er 为原料，经真空熔铸制备 Al-Zr、Al-Er 中间合金；然后以高纯 Al，高纯 Mg，高纯 Li 和 Al-Zr、Al-Er 中间合金为原料在真空感应炉中熔炼，在氩气保护下浇入铜模中制备 Al-Mg-Li-Zr-Er 合金。

实际上，本发明是在 1420 合金基础上加入了 0.05~0.70wt% 的稀土元素 Er。本发明中，Al-Mg-Li-Zr-Er 合金与 1420 合金相比较有以下特点：1. 晶粒明显细化，如图 1 所示，图 1(a) 为 1420 合金铸态金相组织，图 1(b) 为 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金铸态金相组织；2. 时效硬化程度提高，同时提前了时效峰值的出现，如图 2 所示，其中线(a) 为 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金 170℃ 下的时效硬度曲线，线(b) 为 1420 合金 170℃ 下的时效硬度曲线。Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金在 170℃ 下时效 6 小时即达到峰值，而 1420 合金在同样条件下时效 30 小时才达到峰值；3. 时效强度强度提高，而延伸率基本不变，由图 3 可以看出，Al-Mg-Li-Zr-Er 合金较 1420 合金的抗拉强度 (σ_u) 提高约 30MPa，屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 提高约 70MPa，而延伸率 (δ) 变化很小。

四、附图说明

说 明 书

图 1 为合金的铸态金相组织，放大倍数为 100，其中图 1(a) 为 1420 铝锂合金，图 1(b) 为 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金；

图 2 为合金 170℃ 下的时效硬度曲线；线(a) 为 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金时效硬度曲线，线(b) 1420 合金时效硬度曲线；

图 3 为合金在 450℃ / 0.5h 淬火 + 120℃ / 12h 时效的热处理制度下的拉伸性能随着 Er 含量的变化曲线，抗拉强度 σ_b ，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ ，延伸率 δ 。

五、具体实施方式

熔配 1420 合金和 Al-Mg-Li-Zr-Er 合金，按铸模的容重 10kg 配料。Zr 和 Er 等元素均以其与 Al 的中间合金的形式加入，Al、Mg、Li 均选用高纯金属，采用 ZGG-0.025 真空感应炉，真空下熔炼并氩气保护。这里中间合金的制备是以高纯 Al、高纯 Zr、高纯 Er 为原料，采用对掺法在真空感应电炉中熔炼制得，其成分为：Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er。

对比例：采用铸锭冶金方法制备 1420 合金，具体成分见表 1，所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr，按铸模的容重 10kg 配料。将 8899 克高纯铝和 361 克 Al-Zr 中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空中度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760℃ 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710℃，真空中度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li（铝箔包好）。间断通电大功率搅拌 5 分钟，温度升至 740℃ ~ 760℃ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 290×200×70mm。1420 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_b 为 440.49Mpa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 233.79Mpa，延伸率 δ 为 19.09%，详见表 1。

例 1：采用铸锭冶金方法制备 Al-Mg-Li-Zr-0.05Er 合金，具体成分见表 1，所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er，按铸模的容重 10kg 配料。将 8818 克高纯铝、361 克 Al-Zr 中间合金以及 81 克 Al-6.2Er

说 明 书

中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空中度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760℃ 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710℃，真空中度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li，Li 用铝箔包好。间断通电大功率搅拌 5 分钟，温度升至 740℃ ~ 760℃ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 290×200×70mm。Al-Mg-Li-Zr-0.05Er 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_u 为 457.39Mpa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 266.65Mpa，延伸率 δ 为 17.58%，详见表 1。

例 2：采用铸锭冶金方法制备 Al-Mg-Li-Zr-0.1Er 合金，具体成分见表 1，所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er，按铸模的容重 10kg 配料。将 8737 克高纯铝、361 克 Al-Zr 中间合金以及 162 克 Al-6.2Er 中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空中度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760℃ 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710℃，真空中度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li，Li 用铝箔包好。间断通电大功率搅拌 5 分钟，温度升至 740℃ ~ 760℃ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 290×200×70mm。Al-Mg-Li-Zr-0.1Er 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_u 为 454.9Mpa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 269.28Mpa，延伸率 δ 为 17.2%，详见表 1。

例 3：采用铸锭冶金方法制备 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金，具体成分见表 1，所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er，按铸模的容重 10kg 配料。将 8575 克高纯铝、361 克 Al-Zr 中间合金以及 324 克 Al-6.2Er 中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空中度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760℃ 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710℃，真空中度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li，Li 用铝箔包好。间断通电大功率搅拌 5 分钟，

说 明 书

温度升至 $740^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 $290 \times 200 \times 70\text{mm}$ 。 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Li}-\text{Zr}-0.2\text{Er}$ 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_u 为 467.72Mpa ，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 292.04Mpa ，延伸率 δ 为 17% ，详见表 1。

例 4：采用铸锭冶金方法制备 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Li}-\text{Zr}-0.35\text{Er}$ 合金，具体成分见表 1，所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er，按铸模的容重 10kg 配料。将 8332 克高纯铝、361 克 Al-Zr 中间合金以及 567 克 Al-6.2Er 中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760°C 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710°C ，真空度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg ，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li，Li 用铝箔包好。间断通电大功率搅拌 5 分钟，温度升至 $740^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 $290 \times 200 \times 70\text{mm}$ 。 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Li}-\text{Zr}-0.35\text{Er}$ 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_u 为 467.12Mpa ，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 297.02Mpa ，延伸率 δ 为 16.4% ，详见表 1。

例 5：采用铸锭冶金方法制备 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Li}-\text{Zr}-0.55\text{Er}$ 合金，具体成分见表 1，所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er，按铸模的容重 10kg 配料。将 8008 克高纯铝、361 克 Al-Zr 中间合金以及 891 克 Al-6.2Er 中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760°C 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710°C ，真空度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg ，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li，Li 用铝箔包好。间断通电大功率搅拌 5 分钟，温度升至 $740^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 $290 \times 200 \times 70\text{mm}$ 。 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Li}-\text{Zr}-0.55\text{Er}$ 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_u 为 470.24Mpa ，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 300.05Mpa ，延伸率 δ 为 16.4% ，详见表 1。

例 6：采用铸锭冶金方法制备 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Li}-\text{Zr}-0.70\text{Er}$ 合金，具体成分见

说 明 书

表 1, 所用原料为纯度为 99.99% 的高纯 Al、纯度为 99.99% 的高纯 Mg、纯度为 99.99% 的高纯 Li 以及中间合金 Al-3.6wt% Zr、Al-6.2wt% Er, 按铸模的容重 10kg 配料。将 7765 克高纯铝、361 克 Al-Zr 中间合金以及 1134 克 Al-6.2Er 中间合金放入 Al_2O_3 坩埚，并将其置于 ZGG-0.025 真空感应炉中，在真空度高于 0.3Pa 后，通电升温化料，直到溶液温度上升到 760℃ 时断电，保持真空除气。当溶液温度降至 710℃，真空度在 0.3Pa 以上时，通入氩气 200mmHg，加入 540 克 Mg 和 200 克 Li, Li 用铝箔包好。间断通电大功率搅拌 5 分钟，温度升至 740℃ ~ 760℃ 后浇入水冷铜模。所得合金铸锭尺寸为 290 × 200 × 70mm。Al-Mg-Li-Zr-0.70Er 合金的拉伸性能指标：抗拉强度 σ_b 为 458.34Mpa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 272.58Mpa，延伸率 δ 为 15.4%，详见表 1。

铸锭制备后，采用 ICP-AES 法，即电感耦合等离子体原子发射光谱法（所用仪器为 LEEMAN SPEC-E 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪）检测铸锭化学成分，测试结果如表 1 所示。

取合金铸态试样，在 OLYMPUS-PMG3 金相显微镜下进行组织观察。图 1(a) 和图 1(b) 分别为 1420 合金与 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金的铸态金相组织。由图可见，Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金较 1420 合金的铸态组织明显细化。

采用 HBWUV-187.5 型布洛维光学硬度计，选用洛氏硬度法（钢球直径 1.588mm 负荷 980N）测定试样时效态（450℃ × 30min 固溶处理后，170℃ 下不同时效时间）的硬度，结果如图 2 所示。由图可知稀土元素 Er 可以增大 1420 合金的时效硬化程度，同时提前了时效峰值的出现。

铸锭经均匀化退火后，再进行热轧-淬火-冷轧（变形量为 50%），制得 2mm 薄板。将冷轧薄板按国标 GB6397-86 制成标准拉伸试样，在 810MTS (Material Test System) 材料试验机上测定试样时效态（450℃ × 30min 固溶处理 + 120℃ × 12h 时效处理）力学性能，测试结果如图 3 所示。图 3 说明，稀土 Er 可以大幅度提高 1420 合金的抗拉强度 σ_b 和屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 。在 Er 含量为 0.05~0.70wt% 的范围内，Al-Mg-Li-Zr-Er 合金的强度均高于 1420 合金强度（1420

说 明 书

合金的抗拉强度 σ_b 为 440.49MPa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 233.79MPa)。当 Er 含量为 0.55% 时，强度达到最大值，即 Al-Mg-Li-Zr-0.55Er 合金时效态抗拉强度 σ_b 达 470.24MPa，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 达 300.05MPa。Al-Mg-Li-Zr-Er 合金与 1420 合金相比，塑性降低不大，1420 合金的延伸率为 δ 为 19.09%，Al-Mg-Li-Zr-Er 合金的延伸率均在 15.4% 以上。其中以 Al-Mg-Li-Zr-0.2Er 合金的延伸率 17% 为最好。这里稀土 Er 对 1420 合金的强化作用主要来自 Er 对晶粒的显著细化作用以及由于 Er 的添加而形成的丰富的亚结构组织，此外稀土 Er 能促进 Al-Mg-Li-Zr 合金强化相的时效析出，大幅度提高合金的时效强度（如图 3 所示）。

表 1 合金的化学成分与性能指标

试样 编号	合 金 成 分 (wt%)					性 能 指 标		
	Mg	Li	Zr	Er	Al	抗拉强度 σ_b (MPa)	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ (MPa)	延伸率 δ (%)
对比例	5.20	1.97	0.12	0	余量	440.49	233.79	19.09
例 1	5.05	1.91	0.08	0.05	余量	457.39	266.65	17.58
例 2	5.50	1.88	0.12	0.10	余量	454.9	269.28	17.2
例 3	4.96	1.94	0.10	0.20	余量	467.72	292.04	17
例 4	5.30	1.86	0.13	0.35	余量	467.12	297.02	16.4
例 5	5.35	2.08	0.13	0.55	余量	470.24	300.05	16.4
例 6	4.90	1.83	0.15	0.70	余量	458.34	272.58	15.4

说 明 书 附 图

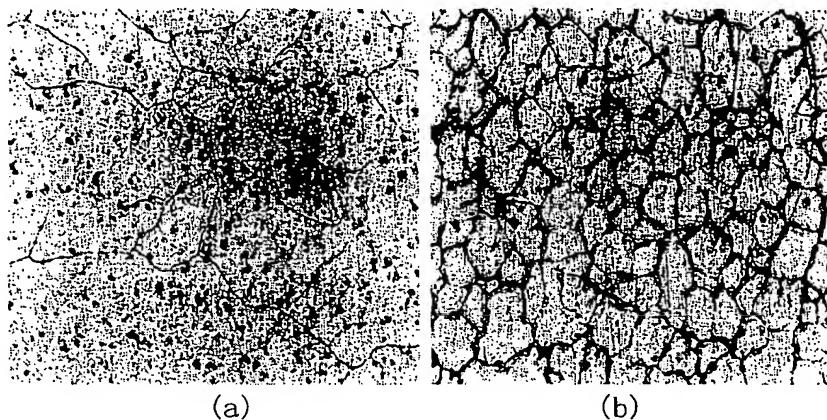


图 1

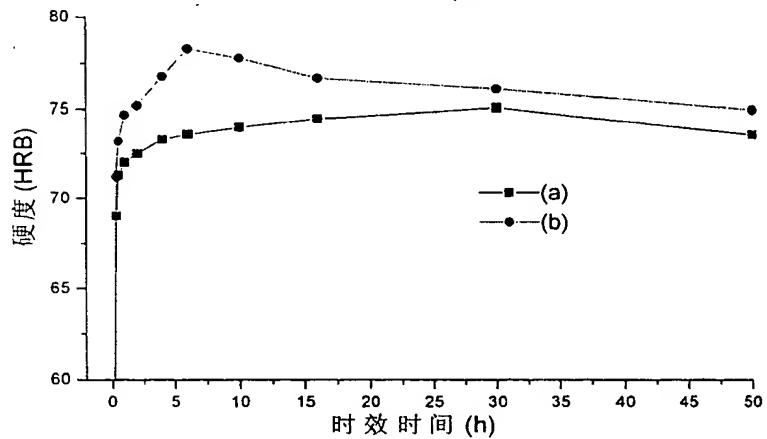


图 2

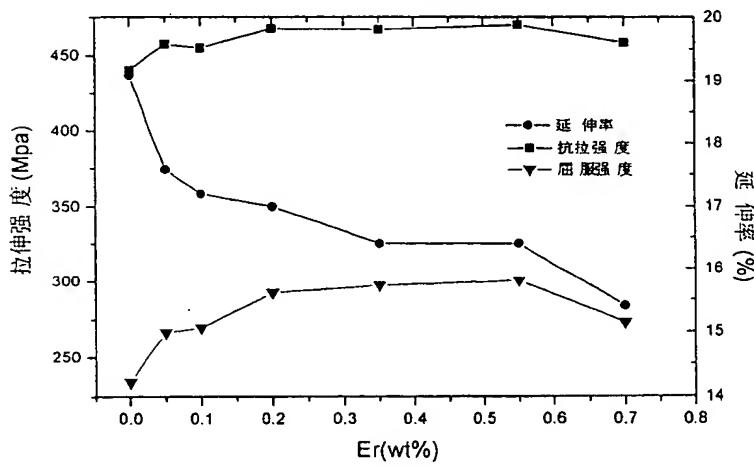


图 3